

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-026608

(43)Date of publication of application : 29.01.2004

(51)Int.CI.

C01F 7/16
H01B 1/08
H01B 13/00

(21)Application number : 2002-
188561

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE &
TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 27.06.2002

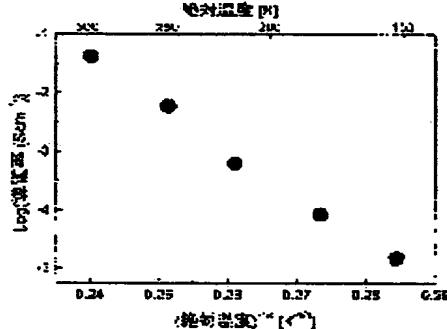
(72)Inventor : HOSONO HIDEO
HIRANO MASAHIRO
HAYASHI KATSURO
MIYAGAWA HITOSHI

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE INORGANIC COMPOUND INCLUDING ALKALI METAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain substances having a high electrical conductivity ($>10^{-4}$ Scm $^{-1}$) at room temperature in a solid solution system of CaO and Al₂O₃.

SOLUTION: The substances include a 12CaO-7Al₂O₃ compound including alkali metal atoms or ions of a concentration of $\geq 1 \times 10^{18}$ cm $^{-3}$, a 12SrO-7Al₂O₃ compound including alkali metal atoms or ions of a concentration of $\geq 1 \times 10^{18}$ cm $^{-3}$, and further a mixed crystal compound of 12CaO-7Al₂O₃ and 12SrO-7Al₂O₃ including alkali metal atoms or ions of a concentration of $\geq 1 \times 10^{18}$ cm $^{-3}$. These compounds have an electrical conductivity of $\geq 10^{-4}$ Scm $^{-1}$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

R5

JP 2004-26608 A 2004.1.29

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-26608

(P2004-26608A)

(43) 公開日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl.⁷C01F 7/16
H01B 1/08
H01B 13/00

F 1

C01F 7/16
H01B 1/08
H01B 13/00

テーマコード(参考)

4G076
5G301

Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2002-188561(P2002-188561)

(22) 出願日

平成14年6月27日(2002.6.27)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

(72) 発明者 細野 秀雄

神奈川県大和市下鶴間2786-4-21
2

(72) 発明者 平野 正浩

東京都世田谷区松原5-5-6

(72) 発明者 林 克郎

神奈川県川崎市中原区新城中町6-20カ
ビトール川崎1-408

最終頁に続く

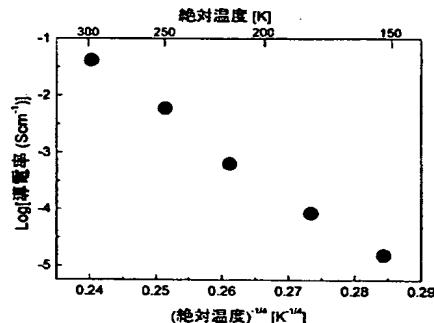
(54) 【発明の名称】アルカリ金属を包接する電子伝導性無機化合物

(57) 【要約】

【課題】これまで、 CaO と Al_2O_3 の固溶系において、室温で高い電気伝導性($> 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$)を有する物質を得ることは困難であった。また、先に開発した水素陰イオンを包接した Ca_2Al_7 では、永続的な電気伝導性を実現するためには、紫外線照射の処理が必要であった。

【構成】 1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び/又はイオンを包接することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。 1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び/又はイオンを包接することを特徴とする $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。 1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び/又はイオンを包接することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物。これらの化合物は室温で電気伝導率 $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の電気伝導性を有する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び／又はイオンを包接することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項 2】

1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び／又はイオンを包接することを特徴とする $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物。

【請求項 3】

1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び／又はイオンを包接することを特徴とする $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物。 10

【請求項 4】

アルカリ金属が、ナトリウム又はリチウムであることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載された化合物。

【請求項 5】

室温で電気伝導率 $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の電気伝導性を有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載された化合物。

【請求項 6】

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物をアルカリ金属の存在する雰囲気中で 500°C 以上の温度で熱処理を施して 1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び／又はイオンを包接させることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれかに記載の化合物の製造方法。 20

【請求項 7】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載された化合物を用いることを特徴とする透明電極又は透明配線。

【請求項 8】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載された化合物を用いることを特徴とする透明蛍光体。

【請求項 9】

請求項 8 に記載された透明蛍光体を用いることを特徴とする紫外光又はX線検出素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物（以下 C12A7 と記す。）、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物（以下 S12A7 と記す。）、又は $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物、及びこれらの製造方法と、これらの化合物の用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

1970年にH. B. Bartlらは、C12A7結晶が2分子を含む単位胞にある66個の酸素のうち2個を、結晶中に存在するケージ内の空間に「フリー酸素」として包接しているという、特異な特徴を持つことを示していた（H. B. Bartl and T. Scheller, Neuses Jarhrb. Mineral., Monats h. 1970, 547）。以後、このフリー酸素が種々の陰イオンに置換できることが明らかにされた。

【0003】

本発明者らの一人である細野は、 CaCO_3 と Al_2O_3 又は Al(OH)_3 を原料とし、空気中で 1200°C の温度で固相反応により合成したC12A7結晶の電子スピン共鳴を測定することで、 1×10^{19} 個 cm^{-3} 程度の O_2^- が包接されていることを発見し、フリー酸素の一部が O_2^- の形でケージ内に存在するというモデルを提案した（H. Hosono and Y. Abe, Inorg. Chem. 26, 1193, 1987 50

、「材料科学」，第33巻，第4号，p 171-172，1996)。

【0004】

本発明者らは、カルシウムとアルミニウムを概略12:14の原子当量比で混合した原料を、雰囲気と温度を制御した条件下で固相反応させ、 10^{20} 個cm⁻³以上の高濃度の活性酸素種を包接するC₁₂A₇化合物が得られることを見出した。その化合物自体、その製法、包接イオンの取り出し手段、活性酸素イオンラジカルの同定法、および該化合物の用途に関する発明について、特許出願した(特願2001-49524, PCT/JP01/03252)。

【0005】

また、該化合物中のOH⁻イオンなど酸素以外のアニオン濃度を制御し、700℃付近で活性酸素を包接させたり、取り出したりする方法を新たに見出し、これに関する発明を特許出願した(特願2001-226843)。さらに、活性酸素を高濃度に含むC₁₂A₇化合物に電場を印加することで、高密度のO⁻イオンビームを取り出せることを見出し、これに関する発明を特許出願した(特願2001-377293)。

【0006】

また、水中、水分を含む溶媒中、又は水蒸気を含む気体中で水和反応させたC₁₂A₇化合物粉末を、酸素雰囲気で焼成することにより、OH⁻イオンを 10^{21} 個cm⁻³以上の濃度で包接するC₁₂A₇化合物を合成し、その化合物自体、その製法、OH⁻イオンの同定法、及び該化合物の応用に関する発明について、特許出願した(特願2001-117546)。

【0007】

また、水素陰イオンを含むC₁₂A₇化合物が高速イオン伝導を示す物質であること、電場の印加によりその水素陰イオンを真空中に引き出せることを見出した。さらには、紫外線又はX線照射により緑色の着色が生じること、同時に電気的絶縁体から電気伝導体に永続的に変化し、加熱又は強い可視光の照射により再び絶縁状態に戻せることも発見し、これの応用に関する発明について、特許出願した(特願2002-117314)。

【0008】

また、C₁₂A₇化合物と同等の結晶構造を持つ物質として、S₁₂A₇化合物が知られている(O. Yamaguchi et al., J. Am. Ceram. Soc. 69 [2] C-36, 1986)。本発明者らは、S₁₂A₇についてもその合成方法と活性酸素イオンの包接方法、該化合物の応用に関する発明について、特許出願した(特願2002-045302)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

これまで、CaOとAl₂O₃の固溶系において、室温で高い電気伝導性(>10⁻⁴S cm⁻¹)を有する物質を得ることは困難であった。また、上記に述べた水素陰イオンを包接したC₁₂A₇では、永続的な電気伝導性を実現するためには、紫外線照射の処理が必要であった。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、水素陰イオンを包接したC₁₂A₇化合物に関する研究から得られた知見を基に研究を重ねた結果、高温のアルカリ金属蒸気中に保持されたC₁₂A₇化合物が、紫外線照射を行わずにも関わらず、緑色の着色を生じていること、また、同時に電気伝導性を有していることを発見した。

【0011】

本発明は、種々の陰イオンを包接することが可能で、安定な固体材料であるC₁₂A₇に、アルカリ金属を包接させることによって、本来は電気的絶縁体であるC₁₂A₇を電気伝導体に永続的に転換させる方法と、室温大気中で電気伝導性を発現できる材料を提供する。

【0012】

10

20

30

40

50

すなわち、本発明は、下記のものからなる。

(1) 1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び／又はイオンを包接することを特徴とする C_{12}A_7 化合物。

(2) 1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び／又はイオンを包接することを特徴とする S_{12}A_7 化合物。

(3) 1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び／又はイオンを包接することを特徴とする C_{12}A_7 と S_{12}A_7 との混晶化合物。

(4) アルカリ金属が、ナトリウム又はリチウムであることを特徴とする上記(1)から(3)のいずれかに記載された化合物。

(5) 室温で電気伝導率 $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の電気伝導性を有することを特徴とする上記(1)から(4)のいずれかに記載された化合物。 10

【0013】

(6) $\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、又は $\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ との混晶化合物をアルカリ金属蒸気の存在する雰囲気中で 500°C 以上の温度で熱処理を施して 1×10^{18} 個 cm^{-3} 以上の濃度のアルカリ金属原子及び／又はイオンを包接させることを特徴とする上記(1)から(5)のいずれかに記載の化合物の製造方法。

【0014】

(7) 上記(1)から(5)のいずれかに記載された化合物を用いることを特徴とする透明電極又は透明配線。 20

(8) 上記(1)から(5)のいずれかに記載された化合物を用いることを特徴とする透明蛍光体。

(9) 上記(8)に記載された透明蛍光体を用いることを特徴とする紫外光又はX線検出素子。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の化合物の製造方法において、出発物質は、純粋な C_{12}A_7 化合物でもよいし、処理中に C_{12}A_7 特有の結晶構造が破壊されない限りは、カルシウムとアルミニウムの一部又は全てが他の元素で置換された C_{12}A_7 化合物と同等の結晶構造をもつ混晶や固溶体（以下、これらを同等物質と略す）でもよい。

【0016】

C_{12}A_7 化合物と同等の結晶構造をもつ物質として、現在、 S_{12}A_7 化合物が知られており、 Ca と Sr の混合比を自由に変化させて混合することができる。つまり、 C_{12}A_7 と S_{12}A_7 の混晶化合物でもよい。また、初期に包接されている陰イオンの種類や量は、アルカリ金属の包接効果に大きな影響を及ぼさない。さらに、形態は、粉末、膜、多結晶体、単結晶のいずれでもよい。

【0017】

出発物質である C_{12}A_7 は、カルシウムとアルミニウムを原子当量比で $12 : 14$ 含む原料を用い、焼成温度 1200°C 以上 1415°C 未満で固相反応させることで合成される。代表的な原料は炭酸カルシウムと酸化アルミニウムの混合物である。 40

【0018】

単結晶は、固相反応で得られた C_{12}A_7 を前駆体として、帶融法（FZ法）によって得ることができる。 C_{12}A_7 単結晶の育成には、棒状のセラミック前駆体に赤外線を集光しながら前駆体棒を引き上げることにより溶融帯を移動させて、溶融帯－凝固部界面に単結晶を連続的に成長させる。本発明者らは、高濃度の活性酸素種を含む C_{12}A_7 化合物単結晶と、気泡の無い C_{12}A_7 単結晶の製造方法に関する発明について、特許出願している（特願2001-226843号）。

【0019】

本発明の化合物を製造するには、出発物質の C_{12}A_7 化合物及び同等物質を、アルカリ金属蒸気を含む雰囲気中に、 500°C 以上、望ましくは 800°C 以上、 1350°C 未満の 50

熱処理温度で、出発物質の形態に応じて、数分から数時間保持することによりアルカリ金属を出発物質に拡散させた後、200°C/時間以上、望ましくは200°C/分以上の降温速度で速やかに冷却する。熱処理温度が500°C未満では、アルカリ金属の該物質への拡散速度が小さく 10^{-8} 個 cm^{-3} 未満にしかアルカリ金属原子及び/又はイオンを包接できない。1350°C以上の高温では該物質が分解してしまう。アルカリ金属蒸気を含む雰囲気は、石英ガラスのような熱的、化学的耐久性のある容器中にアルカリ金属片やアルカリ金属粉末と出発物質を真空中封入し、容器全体を加熱することでアルカリ金属が蒸発することにより形成される。

【0020】

以上の高温熱処理によりアルカリ金属を包接させた当該物質は、純粋なC12A7が出発物質であれば黄緑から深緑色の着色が認められる。同時に高温処理前では電気的絶縁体($10^{-11}\text{S}\text{cm}^{-1}$ 以下)であったC12A7が、室温で約 $10^{-2}\text{S}\text{cm}^{-1}$ 程度の電気伝導性を示すようになる。化合物中にアルカリ金属が包接されていることは、ラザフォード後方散乱分光スペクトルにより確認できる。ただし、該スペクトルからではアルカリ金属の状態がイオンか原子かは識別できない。

【0021】

当該物質中に包接されたアルカリ金属は、包接直後は、電気的に中性な原子状態、又はマイナス1価に帶電したイオン状態、あるいは、その2つが混在した状態にあると考えられる。該状態のアルカリ金属のほとんどは、直ぐに、電子を放出し、原子状態のアルカリ金属はプラス1価のイオン状態に、イオン状態のアルカリ金属は、原子状態に変化すると考えられる。すなわち、包接されたアルカリ金属は、原子又はイオン状態、あるいは両者の混在した状態にあると考えられる。したがって、包接されるアルカリ金属の濃度は原子及び/又はイオンの個数として示すことができる。

【0022】

放出された電子は、当該物質中のケージに緩く束縛され、 F^+ センターを形成する。電場の印加により、 F^+ センターの電子がケージ間をホッピングすることで結晶中を移動し、図3に示す電気伝導性を示す様になると解釈される。室温で $10^{-4}\text{S}\text{cm}^{-1}$ 以上の電気伝導度を生じるためには、 1×10^{-8} 個 cm^{-3} 、望ましくは 10^{-9} 個 cm^{-3} 以上の F^+ センターを形成させる必要があり、そのために、 1×10^{-8} 個、望ましくは 10^{-9} 個 cm^{-3} 以上のアルカリ金属原子及び/又はイオンを包接させる必要がある。

【0023】

10^{-9} 個 cm^{-3} の個数のアルカリ金属を原子及び/又はイオンの形で包接するC12A7はほぼ同数の F^+ センターが形成される。 F^+ センターは、440nm付近に吸収バンドを有するが、200nm厚さの試料の可視光透過率は99%であり、透明膜とみなすことができる。

【0024】

C12A7中に存在するケージの個数は約 7×10^{21} 個 cm^{-3} である。したがって、単純に1つのケージに一個のアルカリ金属原子及び/又はイオンが包接されると、包接される最大個数は約 7×10^{21} 個 cm^{-3} である。また、ケージの大きさは約0.4nmであり、アルカリ金属のイオン半径は0.06~0.17nmである。つまり、Li、Na、K、Rb、Csのアルカリ金属を当該物質は包接することが可能であり、いずれのアルカリ金属イオンを包接させても当該物質を電気伝導体に転換することができる。

よって、これらの化合物を太陽電池、液晶表示素子などの透明電極又は透明配線として用いることができる。

【0025】

アルカリ金属を包接した当該物質は、図4に示すように、紫外光又はX線励起により、波長375nmを中心とした300~500nmにわたるブロードな蛍光を示す。

よって、これらの化合物を励起光源に対する透明蛍光体として用いることが可能である。また、同蛍光体を紫外光又はX線検出素子(イメージインテンシファイア)の蛍光面に用いることが可能である。イオン・電子線による当該物質の励起においては、当該物質が電

10

20

30

40

50

気伝導性を持つことから、従来の蛍光体に比べチャージアップ効果が低く抑えられる。

【0026】

【実施例】

次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

帯融法によって作製したC₁₂A₇単結晶を切り出し、両面研磨することで厚み約0.3mmの板状の試料に加工した。これを約0.03mgの金属ナトリウム片と共に、石英管中に挿入、封管し、800℃で3時間保持した後、炉外室温環境に取り出し、速やかに冷却した。図1に、ラザフォード後方散乱分光法(RBS)により求めたこの試料の深さ方向に対するNa金属原子及び/又はイオンの濃度分布を示す。図2は、昇温前後におけるNa金属を包接したC₁₂A₇単結晶の光吸収スペクトルをNa金属を包接しないC₁₂A₇単結晶と比較して示したものである。

10

【0027】

図3に、この試料の電気伝導度の温度依存性を示す。Na金属包接前では電気伝導性を示さなかった試料($10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ 以下)が、包接後に室温大気中で $4.3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の電気伝導度を示すようになる。試料の可視域での吸収率は、200nmの厚みに対しては1%以下であり、当該化合物を透明導電膜として用いることが可能である。

【0028】

図4に、この試料の励起スペクトル及び蛍光スペクトルを示す。Na金属を包接後300~500nmにわたりブロードな発光を示している。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で得られたC₁₂A₇単結晶表面からのNa金属原子及び/又はイオンの濃度分布(縦軸には濃度を、横軸には深さをとった。)を示すグラフである。

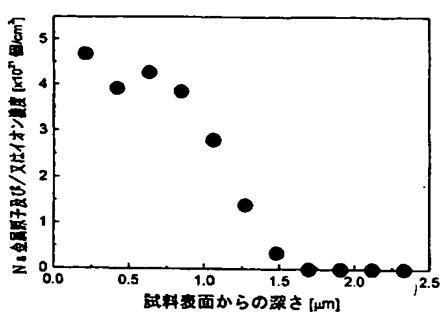
【図2】図2は、実施例1で得られたC₁₂A₇単結晶の光吸収スペクトルを示すグラフである。

【図3】図3は、実施例1で得られたC₁₂A₇単結晶の電気伝導度の温度依存性(縦軸には導電率の対数を、横軸には絶対温度の $-1/4$ 乗をとった。)を示すグラフである。

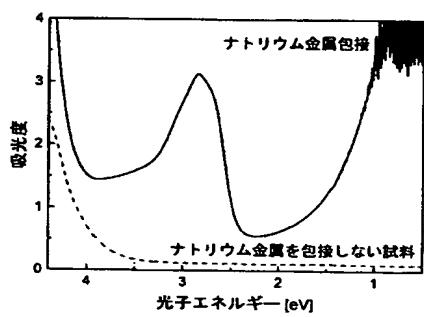
【図4】図4は、実施例1で得られたC₁₂A₇単結晶の励起スペクトルと蛍光スペクトルを示すグラフである。

30

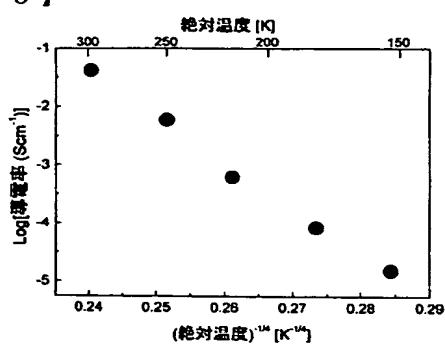
【図1】



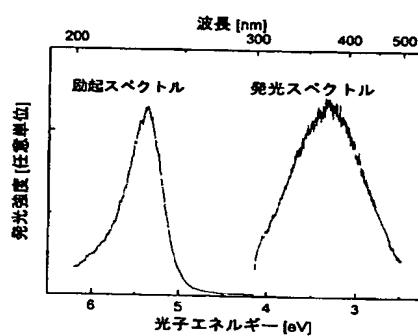
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 宮川 仁

神奈川県横浜市金沢区並木1-11-2-201

F ターム(参考) 4G076 AA02 AA18 AB02 AB16 AB18 BA38 BA40 BD02 BD06 DA11

DA30

5G301 CA04 CA12 CA30 CD10

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.